УДК [illegible]

ТРИБОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ $Ti_{1-x}Al_xN$

В.П. Сергеев, М.В. Федорищева, А.В. Воронов, О.В. Сергеев, В.П. Яновский, С.Г. Псахье

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск
E-mail: techimpl@mail.tomsknet.ru

Исследованы трибомеханические свойства и структурные характеристики покрытий $Ti_{1-x}Al_xN$, полученных при магнетронном напылении в условиях ионной бомбардировки и без нее. Установлен характер влияния ионной обработки на твердость, модуль упругости, износостойкость покрытий, определены стойкостные характеристики режущих пластин из твердого сплава Т15К6 с покрытием. На основании анализа фазового и химического состава покрытий и определения уровня внутренних упругих напряжений, параметра решетки, среднего размера и кристаллографической ориентировки зерен обсуждается взаимосвязь свойств покрытий с их структурно-фазовым состоянием.

1. Введение

С целью повышения износостойкости режущего инструмента широкое применение получили покрытия на основе нитрида титана (TiN). Однако в процессе более детального исследования свойств выяснилось, что они имеют ряд недостатков, ограничивающих перспективу их использования в промышленности. Так, они имеют низкую окислительную стойкость. При нагреве выше 550 °C на поверхности покрытия TiN начинает расти хрупкий с низкой адгезией слой оксида титана в фазе рутила, который быстро разрушает защитную стойкость покрытия [1]. Недостаточными для современного уровня развития техники и технологии оказались механические и триботехнические свойства этого покрытия.

В настоящее время на основе TiN разрабатывается новый класс покрытий – нанокомпозитные со средним размером зерен менее 100 нм, в частности, двухфазные покрытия на основе нитридов титана и алюминия [2–5]. Вследствие значительного увеличения объемной доли границ раздела такие покрытия проявляют в ряде случаев уникальное сочетание свойств: высокую твердость, износостойкость, окислительную стойкость и, одновременно, высокий коэффициент упругого восстановления и низкий коэффициент трения. Механизм образования нанокомпозитных структур связывают с сегрегацией одной фазы по границам зерен другой фазы, в результате которой прекращается рост кристаллитов. Этот процесс реализуется путем введения в состав растущего конденсата легирующих элементов или с помощью бомбардировки растущего конденсата потоком ионов, а также различными комбинациями этих методов. Управление структурой и фазовым составом покрытия осуществляется обычно подбором режимов осаждения, изменением концентрации легирующих элементов, парциальных давлений рабочей газовой смеси и температуры подложки, приложением к подложке отрицательного напряжения смещения или бомбардировкой ее пучками газовых ионов с высокой энергией.

Целью настоящей работы является исследование триботехнических и механических свойств, структурных характеристик магнетронных нанокомпозитных покрытий на основе нитридов титана и алюминия, а также проведение их сравнительного анализа при осаждении в условиях ионной бомбардировки и без нее.

2. Методика эксперимента

Осаждение покрытий проводили на установке вакуумного напыления типа "Квант" [6] с помощью магнетрона с мишенью из сплава титана (57 ат. %) и алюминия (43 ат. %) диаметром 120 мм, работающего от источника постоянного тока, оснащенного системой защиты от микродуг. Мощность разряда магнетрона равна 2,2 кВт. Покрытия осаждали в реактивной среде из смеси газов аргона и азота при общем давлении 0,2 Па и парциальном давлении азота – 0,03 Па. Нагрев образцов в вакуумной камере пе-

ред напылением и поддержание температуры в процессе напыления покрытия осуществляли с помощью молибденового нагревателя. Измерение температуры выполнялось с помощью хромель-алюмелевой термопары с точностью ±5 °С. Одна часть покрытий (партия образцов 1) осаждалась на нагретые до температуры 350 °С подложки, другая (2) – на нагретые до этой температуры подложки, к которым дополнительно прикладывался постоянный потенциал смещения U_s=–200 В. В качестве подложек служили пластины из аустенитной стали 12Х18Н10Т или из твердого сплава Т15К6. Рабочие поверхности образцов шлифовали и полировали до R_a=0,16 мкм. Перед помещением в вакуумную камеру образцы подвергались обезжириванию органическими растворителями, промывке этиловым спиртом и сушке. С целью уменьшения влияния случайных ошибок эксперимента на полученные результаты при каждом режиме напыления было получено и исследовано по 6–10 образцов. Толщина напыленных покрытий для всех образцов была в пределах 6...7 мкм.

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ (РСА) проводился с помощью дифрактометра ДРОН-3М в интервале углов ~30...120° в фильтрованном Со-K_α-излучении. Использование основных характеристик дифракционных максимумов позволило рассчитать параметр решетки, средний размер зерен и внутренние упругие микронапряжения в покрытиях [7]. Морфологию поверхности покрытий изучали с помощью атомной силовой микроскопии (АСМ) на приборе "Solver P47" с использованием кремниевого кантилевера CSC12. Концентрационные профили элементов по толщине покрытия исследовались масс-спектрометром вторичных ионов МС-7201М в режиме травления пучком ионов аргона.

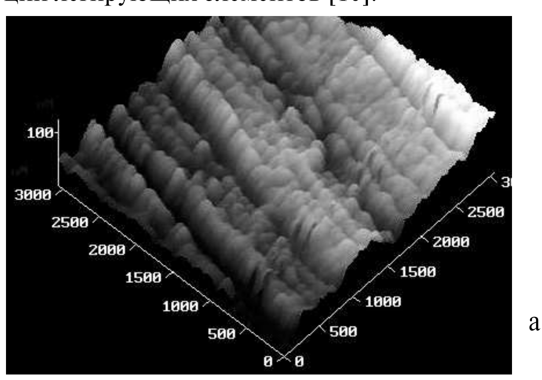
Испытания на трение и износ проводили на машине 2070СМТ-1 по схеме "вращающийся диск – неподвижная колодка". В качестве колодки устанавливали образец в виде параллелепипеда размером 6×6×15 мм, на верхнюю грань которого было нанесено покрытие. Контртело представляло диск толщиной 10 мм и диаметром 50 мм из нормализованной стали 40 твердостью НВ=197, у которого рабочая внешняя цилиндрическая поверхность шлифовалась с целью уменьшения шероховатости до R_a=0,16 мкм. Процесс изнашивания проводили на воздухе в условиях сухого скольжения вращающегося цилиндрического контртела со скоростью 100 об/мин относительно неподвижного образца при нагрузке 49 Н, приложенной по нормали к поверхности покрытия. Суммарную толщину покрытия и износ образцов определяли взвешиванием и контролировали профилографом К-296. Данные двух методов совпадали в пределах ошибок эксперимента. Износостойкость покрытий определялась как отношение времени изнашивания Δt к величине убыли массы покрытия Δm.

Твердость покрытия измеряли микротвердомером ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,5 Н и нанотвердомером NanoHardnessTester, CSM при нагрузке на индентор 20 мН. С помощью нанотвердомера определяли также модуль упругости материала покрытий.

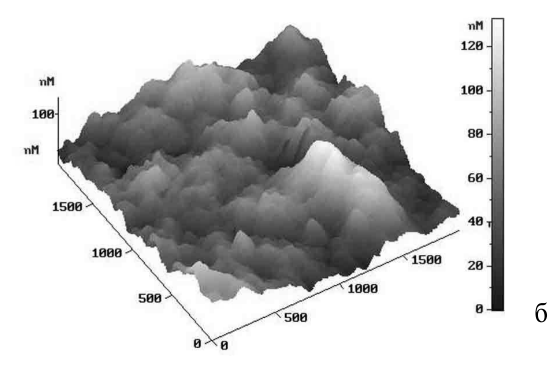
Стойкостные испытания режущих пластин из твердого сплава Т15К6 проводили на жестких режимах при продольном точении цилиндрических заготовок из стали 45 со скоростями резания 180...240 м/мин, подачей 0,43 мм/об., глубиной резания 1,0 мм без использования смазочно-охлаждающей жидкости. При этом определяли общую длину пути резания до момента скола режущей кромки или ее катастрофического износа, резко изменяющих скорость резания, так что на обрабатываемой поверхности заготовки появляются принципиальные изменения.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

Структура однофазных покрытий обычно описывается на основе моделей структурных зон [8, 9], предсказывающих столбчатый характер покрытия при температуре напыления менее ~0,5T_s (T_s – температура плавления) и глобулярный – при более высоких температурах. Однако, эти модели значительно видоизменяются при введении легирующих элементов в материал покрытия, останавливающего рост зерен и стимулирующего их рекристаллизацию. Это приводит к появлению новой зоны с глобулярной мелкодисперсной структурой в области низких температур осаждения покрытий, менее ~0,1T_s, которая распространяется в область более высоких температур при увеличении концентрации легирующих элементов [10].



а



б

Рис. 1. *Морфология поверхности покрытий на основе $Ti_{1-x}Al_xN$: а) покрытие 1, б) покрытие 2*

На рис. 1 показано полученное с помощью атомного силового микроскопа изображение поверхности полученных покрытий. Покрытия 1 имеют столбчатую структуру, 2 – глобулярную. Поперечный размер столбцов в покрытиях первого типа находится в пределах (100...500 нм), высота вершин колеблется от 50 до 100 нм. Вершины имеют сглаженную куполообразную форму. Для этих покрытий характерно расположение столбцов на подложке параллельными рядами шириной в один и длиной в несколько тысяч столбцов. Столбцы имеют близкие поперечные размеры, располагаются плотно друг к другу, поры в них отсутствуют. Применение ионной бомбардировки в процессе осаждения приводит к исчезновению рядности в морфологии покрытий 2 и появлению остроконечных выступов на поверхности, разделяющихся на две характерные группы. Первая, наиболее многочисленная, состоит из выступов с примерно одинаковой высотой, поперечным размером и расстоянием между ними 50...200 нм. Вторая включает редко встречающиеся выступы с высотой и поперечным размером в 5...10 раз больше, чем первых. Покрытие 2 имеет плотную структуру без пор по всей поверхности.

С помощью рентгенофазового анализа полученных дифрактограмм (рис. 2) установлено, что покрытия состоят из основной фазы $Ti_{1-x}Al_xN$ с кубической решеткой B1 типа NaCl и дополнительной фазы AlN с гексагональной решеткой B4 типа вюртцита. Соотношение объемных долей фаз в покрытиях приведено в табл. 1. Видно, что проведение ионной бомбардировки путем приложения потенциала смещения к подложке не влияет на фазовый состав покрытия.

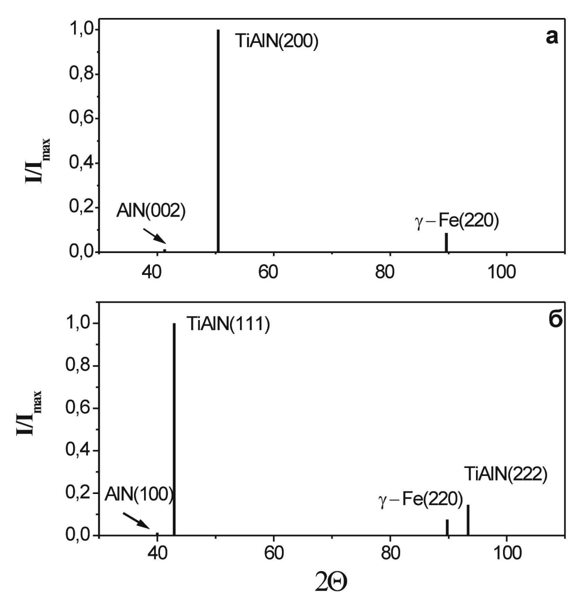


Рис. 2. *Рентгенограммы покрытий 1 – (а) и 2 – (б) на основе* $Ti_{1-x}Al_xN$

Средний размер зерен основной фазы, определенный методом РСА и АСМ, находится в пределах 18...22 нм, дополнительной – менее 10 нм (табл. 1). Зерна основной фазы в покрытии 1 имеют преимущественную кристаллографическую ориентировку (200), в покрытии 2 – (111). Относительная доля ориентированных в одном направлении зерен в покрытии может превышать 90 %. Этот результат согласуется с механизмом роста покрытий [11], учитывающим не только поверхностную энергию и кинетические факторы, но и энергию деформации. Преобладающая ориентация зерен определяется минимумом общей энергии тонких пленок, состоящей из поверхностной энергии и энергии деформации. Покрытия будут расти в направлении (200) с самой низкой энергией, когда определяющим фактором роста является поверхностная энергия. Образование (111) плоскости с минимальной энергией деформации происходит в случае, когда доминирует в процессе роста покрытия деформация. Это справедливо в условиях высокой подвижности атомов на поверхности растущей пленки. При понижении температуры осаждения подвижность атомов на поверхности подложки становится недостаточной, чтобы обеспечить рост зерен в одной кристаллографической ориентации, поэтому в таких условиях текстура не образуется.

Таблица 1. *Характеристики фазового состава и микроструктуры покрытий на основе* $Ti_{1-x}Al_xN$ *(a – параметр решетки,* d_x *– средний размер зерен основной фазы,* σ_i *– уровень внутренних упругих напряжений,* I_{111}/I_Σ *и* I_{200}/I_Σ *– соотношения интенсивностей рефлексов (111) и (200) к суммарной интенсивности всех рефлексов фазы* $Ti_{1-x}Al_xN$*, определенных по дифрактограммам)*

№ партии	Фазовый состав		*a*, нм	d_x, нм	σ_i, ГПа	I_{111}/I_Σ	I_{200}/I_Σ
	$Ti_{1-x}Al_xN$	AlN					
1	~0,96	~0,04	0,4195±0,0002	22±7	3,1±0,3	–	0,93
2	~0,97	~0,03	0,4214±0,0002	18±8	2,4±0,3	0,88	0,06

Как видно из табл. 1, при осаждении покрытий 1 без ионной обработки, уровень внутренних упругих напряжений σ_i имеет значение ~3,1 ГПа. Применение ионной бомбардировки приводит к понижению величины σ_i в покрытиях 2. Подобное влияние ионной бомбардировки на уровень внутренних упругих напряжений наблюдалось авторами [12] в покрытии на основе TiN. Параметр решетки основной фазы имеет величину 0,4195 нм в покрытиях 1 и более высокую (табл. 1) в покрытиях 2. Известно, что алюминий входит в решетку TiN, замещая атом титана, а, поскольку радиус атома алюминия (0,143 нм) меньше радиуса атома титана (0,147 нм), то параметр решетки $Ti_{1-x}Al_xN$ должен быть ниже значения 0,4244 нм, характерного для TiN. Действительно, при исследовании влияния концентрации алюминия на параметр решетки $Ti_{1-x}Al_xN$ авторы [13] получили такой вид зависимости. Если в соответствие с этой зависимостью определить по полученным нами значениям параметров решетки концентрацию алюминия в основой фазе покрытий, то оказывается, что в покрытиях 1 она равна ~45 ат. %, что близко к содержа-

нию алюминия в мишени (~43 ат. %). В покрытиях 2 она имеет меньшую величину ~34 ат. %, что может быть связано с преимущественным обратным рассеянием атомов Al из покрытия из-за более высокого коэффициента его распыления при ионной бомбардировке [14]. В пользу этого предположения говорят результаты исследования распределения относительной концентрации элементов по толщине покрытий, изменение которой пропорционально току вторичных ионов [15]. Как видно (рис. 3), концентрация азота в этих покрытиях не отличается в пределах погрешности эксперимента, тогда как концентрация алюминия в покрытии 1 выше в ~1,3 раза, чем в покрытии 2.

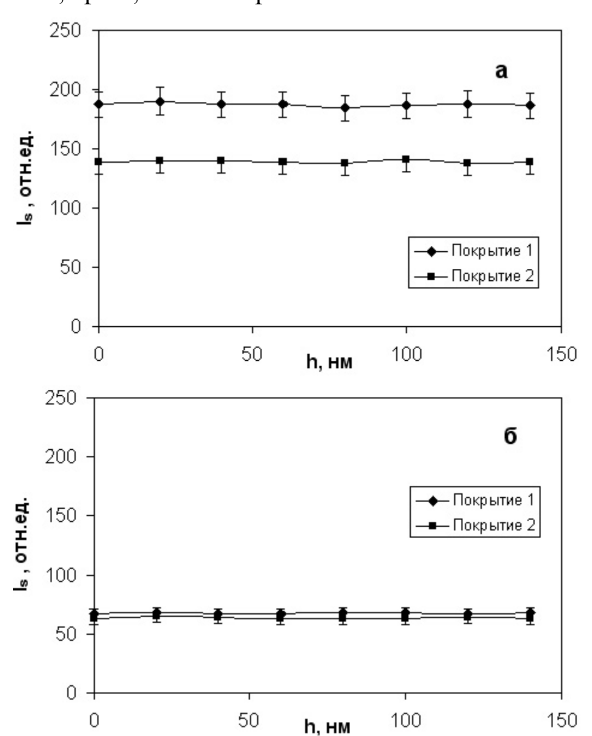


Рис. 3. Изменение величины тока I_s вторичных ионов алюминия (а) и азота (б) с увеличением глубины h травления поверхностного слоя покрытий 1 и 2 пучком ионов аргона

Таблица 2. Трибомеханические свойства покрытий на основе $Ti_{1-x}Al_xN$ (H_v – микротвердость, H – нанотвердость, E – модуль упругости, $\Delta t/\Delta m$ – износостойкость)

№ партии	H_v, ГПа	H, ГПа	E, ГПа	$\Delta t/\Delta m$, с/мг
1	41±3	46±4	402±30	510±40
2	43±3	51±4	441±25	440±30

Сравнение полученных величин трибомеханических свойств (табл. 2) показывает, что микро- и нанотвердость покрытий, полученных в условиях ионной бомбардировки, несколько выше, а износостойкость – ниже, чем у таких покрытий без ионной обработки. Более высокая твердость покрытий второго типа может быть связана с изменением преимущественной ориентации зерен основной фазы с (200) на (111), что, как показано в [11], приводит к повышению твердости покрытий на основе TiN.

Понижение износостойкости покрытий при ионной обработке (табл. 2), по-видимому, обусловлено понижением содержания алюминия в основной фазе. В исследуемых условиях имеет место окислительное изнашивание. В процессе трения температура поверхностного слоя покрытия повышается. При этом, как показано в [16], алюминий диффундирует к поверхности и, соединяясь с кислородом, образует защитный слой Al_2O_3, затрудняющий дальнейшее окисление покрытия. Понижение концентрации алюминия затрудняет процесс создания защитного слоя Al_2O_3 на поверхности покрытия, уменьшая тем самым износостойкость последнего. Проведение стойкостных испытаний твердосплавных режущих пластин Т15К6 показало, что ресурс работы пластин с покрытием $Ti_{1-x}Al_xN$ при указанных выше режимах резания в ~3...4 раза выше, чем пластин без покрытия (рис. 4).

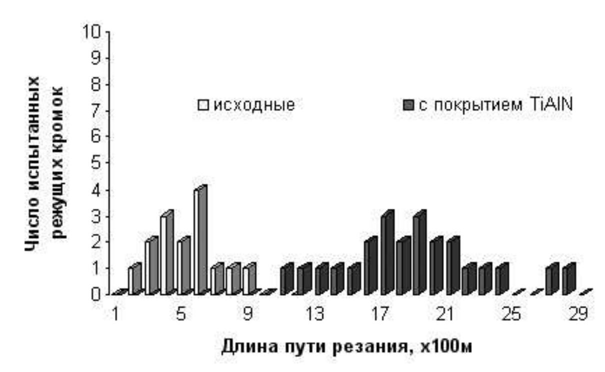


Рис. 4. Результаты стойкостных испытаний твердосплавных режущих пластин Т15К6

Выводы

1. С помощью магнетронного осаждения с использованием мишени из сплава титана (57 ат. %) и алюминия (43 ат. %) при температуре 350 °С получены сверхтвердые (>40 ГПа) нанокомпозитные покрытия, состоящие из двух фаз – основной $Ti_{1-x}Al_xN$ (96...97 об. %) и дополнительной AlN (3...4 об. %).
2. Бомбардировка покрытий ионами в процессе роста приводит к уменьшению атомной концентрации алюминия, смене текстуры с (200) на (111) и уменьшению уровня внутренних упругих напряжений. В результате твердость покрытий возрастает, износостойкость – понижается.
3. Нанесение покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ на пластины из твердого сплава Т15К6 повышает их ресурс работы в ~3...4 раза по сравнению с пластинами без покрытия при скоростях резания 180...240 м/мин и без использования смазочно-охлаждающей жидкости.
4. Наблюдаемое изменение трибомеханических свойств полученных покрытий связывается с изменением фазового и химического состава, текстуры и уровня внутренних упругих напряжений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wahlstrom U., Hultman L., Sundgren J.E., Adibi F., Petrov I., Green J.E. Temperature dependency of oxidation resistance of TiN coatings // Thin Solid Films. – 1993. – V. 235. – P. 62–69.
2. Штанский Д.В., Левашов Е.А. Многокомпонентные наноструктурные тонкие пленки: проблемы и решения // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2001. – № 3. – С. 52–62.
3. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Surf. Coat. Technol. – 2000. – V. 125. – P. 322–330.
4. Musil J., Hruby H. Superhard nanocomposite $Ti_{1-x}Al_xN$ films prepared by magnetron sputtering // Thin Solid Films. – 2000. – V. 365. – P. 104–109.
5. Musil J., Vlcek J., Zeman P., Setsuhara Y., Miyake S., Konuma S., Kumagai M., Mitterer C. Morphology and Microstructure of Hard and Superhard Zr–Cu–N Nanocomposite Coatings // Japan. J. Appl. Phys. – 2002. – V. 41. – P. 6529–6533.
6. Сергеев В.П., Яновский В.П., Параев Ю.Н., Сергеев О.В., Козлов Д.В., Журавлев С.А. Установка ионно-магнетронного напыления нанокристаллических покрытий // Физическая мезомеханика – 2004. – Т. 7. – Спец. выпуск. – Ч. 2. – С. 333–337.
7. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – М.: Изд-во МИСИС, 1994. – 328 с.
8. Мовчан Б.А., Демчишин А.В. Получение покрытий при вакуумной конденсации металлов и сплавов // Физика металлов и металловедение. – 1969. – Т. 28. – С. 83–90.
9. Thornton J.A. Impurity effect on structure of metal films // Ann. Rev. Mater. Sci. – 1977. – V. 7. – P. 239–246.
10. Musil J., Vlcek J. Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Magnetron Sputtering // Proc. 5th Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk, 2002. – V. 3. – P. 393–398.
11. Pelleg J., Zevin L.Z., Lungo S., Croitoru N. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates // Thin Solid Films. – 1991. – V. 197. – P. 117–128.
12. Karlsson L., Hultman L., Sundgren J.-E. Influence of residual stresses on the mechanical properties of TiC_xN_{1-x} (x=0, 0.15, 0.45) thin films deposited by arc evaporation // Thin Solid Films. – 2000. – V. 371. – P. 167–177.
13. Ikeda T., Satoh H. Structure and mechanical properties of $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings with different Al content // Thin Solid Films. – 1991. – V. 195. – P. 99–107.
14. Eizner B.A., Markov G.V., Minevich A.A. Influence of bias voltage on chemical composition of TiAlN coatings // Surf. Coat. Technol. – 1996. – V. 79. – P. 178–191.
15. Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. – М.: Наука, 1983. – 296 с.
16. Knotek O., Bohmer M., Leyendecker T., Jungblut F. Oxidation resistance of TiAlN coatings // Mater. Sci. Eng. – 1988. – V. A105–106. – P. 481–488.

УДК 621.793.74:616-089.843:616.31